

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.12.03

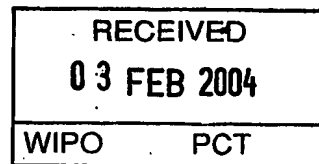
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月 7日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-062000
[ST. 10/C]: [JP2003-062000]

出 願 人
Applicant(s): 三洋電機株式会社



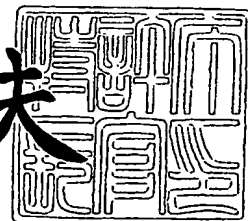
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NPA1030022

【提出日】 平成15年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 高谷 和宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 矢野 睦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 木本 衛

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

【識別番号】 100087572

【弁理士】

【氏名又は名称】 松川 克明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-361642

【出願日】 平成14年12月13日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401514

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも 1 種以上の金属からなる陽極に誘電体層が形成され、この誘電体層の上に電解質層と陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極が、上記の電解質層の上に形成されるカーボン層と、このカーボン層の上に形成される平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料と、結着材とを含む混合層とからなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 2】 タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも 1 種以上の金属からなる陽極に誘電体層が形成され、この誘電体層の上に電解質層と陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極として、上記の電解質層の上に、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料と、結着剤とを含む混合層が設けられていることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子は、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の酸化銀粒子を還元させたものであることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れか 1 項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の第 1 材料と第 2 材料との合計量に対する第 2 材料の量が $0.5\ \text{wt}\%$ 以上であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れか 1 項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の結着材がポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れか 1 項に記載した固体電解コンデンサにおいて、上記の導電性炭素粒子が、カーボンブラック及び／又は黒鉛からなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 7】 請求項 1～6 の何れか 1 項に記載した固体電解コンデンサにおいて、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子を含有する上記の混合層を得るにあたって、混合層中に平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の酸化銀粒子を含有させ、この酸化銀粒子を還元させるようにしたことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 に記載した固体電解コンデンサの製造方法において、上記の酸化銀粒子を還元させるにあたり、 160°C 以上の温度で熱処理することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、固体電解コンデンサ及びその製造方法に係り、特に、タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも 1 種以上の金属からなる陽極に誘電体層が形成され、この誘電体層の上に電解質層と陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、陰極を改善し、高周波領域における等価直列抵抗 (ESR) を小さくした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、パーソナルコンピュータ等において、固体電解コンデンサが利用されている。

【0003】

また、近年においては、パーソナルコンピュータにおける CPU の高周波数化により、瞬時に回路に電流を供給する必要があるため、高周波領域における等価直列抵抗が小さい固体電解コンデンサの開発が望まれている。

【0004】

ここで、上記の固体電解コンデンサとしては、一般に、タンタル等の金属からなる陽極にその酸化物からなる誘電体層が形成され、この誘電体層の上に電解質層と陰極とが積層されたものが用いられている。

【0005】

また、この固体電解コンデンサの陰極としては、一般に、上記の電解質層の上

に、カーボン層と銀層との2層が積層されたものが用いられている。

【0006】

しかし、このようにカーボン層と銀層とを積層させた陰極においては、カーボン層と銀層とが異なる性質を有しているため、カーボン層と銀層との間の接触抵抗が大きくなり、これにより高周波領域における等価直列抵抗が大きくなるという問題があった。

【0007】

このため、近年においては、電解質層上に、陰極として、カーボン層と、カーボンと銀との混合層と、銀層との3層を設けて、高周波領域における等価直列抵抗を低減化させるようにした固体電解コンデンサが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0008】

しかし、発明者らが検討した結果、上記のように電解質層上に、陰極として、カーボン層と、カーボンと銀との混合層と、銀層との3層を設けた場合、カーボンと銀との混合層と銀層との間の接触抵抗が大きくなり、依然として高周波領域における等価直列抵抗を十分に低減化させることができなかった。

【0009】

【特許文献1】

特開平10-242000号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、固体電解コンデンサにおける上記のような問題を解決することを課題とするものであり、固体電解コンデンサ内における接触抵抗等を低減させ、高周波領域における等価直列抵抗の小さい固体電解コンデンサが得られるようにすることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

この発明における第1の固体電解コンデンサにおいては、上記のような問題を解決するため、タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なく

とも1種以上の金属からなる陽極に誘電体層が形成され、この誘電体層の上に電解質層と陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極として、上記の電解質層の上にカーボン層を形成すると共に、このカーボン層の上に平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層を形成させた。

【0012】

また、この発明における第2の固体電解コンデンサにおいては、上記のような問題を解決するため、タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からなる陽極に誘電体層が形成され、この誘電体層の上に電解質層と陰極とが積層された固体電解コンデンサにおいて、上記の陰極として、上記の電解質層の上に、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着剤とを含む混合層を形成させた。

【0013】

そして、上記の第1の固体電解コンデンサのように、電解質層の上に陰極を設けるにあたり、電解質層の上にカーボン層を形成し、このカーボン層の上に、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層とを設けると、この混合層において、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料の間に、導電性炭素粒子や平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料が入り込んで、この混合層内における導電性が向上すると共に、この混合層と上記のカーボン層との密着性も向上して、接触抵抗も低減されるようになり、高周波領域における等価直列抵抗が大きく減少する。

【0014】

また、上記の第2の固体電解コンデンサのように、電解質層の上に、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層からなる陰極を設けると、上記の第1の固体電解コンデンサと同様に、この混合層において、

平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料の間に、導電性炭素粒子や平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料が入り込み、この混合層内における導電性が向上すると共に、この混合層と上記の電解質層との密着性も向上して、その接触抵抗も低減されるようになり、高周波領域における等価直列抵抗が大きく減少する。

【0015】

ここで、上記の第 1 及び第 2 の固体電解コンデンサにおいて、上記の混合層に用いる平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子を粉碎によって得ることは困難であるため、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の酸化銀粒子を還元させたものを用いるようにすることが好ましい。

【0016】

そして、上記のように平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子を含有する混合層を得るにあたって、混合層中に平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の酸化銀粒子を含有させ、この酸化銀粒子を還元させるようにする。

【0017】

ここで、上記のように混合層中に平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の酸化銀粒子を含有させ、この酸化銀粒子を還元させるにあたっては、例えば、 160°C 以上の温度で熱処理することが望ましい。

【0018】

また、上記の第 1 及び第 2 の固体電解コンデンサにおいて、上記の混合層中にあって、導電性炭素粒子や平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料の量が少ないと、上記のような効果が十分に得られなくなるため、上記の第 1 材料と第 2 材料との合計量に対する第 2 材料の量を $0.5\ \text{wt}\%$ 以上にすることが好ましい。

【0019】

また、上記の導電性炭素粒子としては、例えば、カーボンブラックや黒鉛を用いることができるが、特に、カーボンブラックと黒鉛とを混合させて用いることが好ましい。

【0020】

また、上記の混合層に用いる結着材としては、従来より一般に使用されている公知のものをを用いることができるが、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。これは、結着材にポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種を用いると、上記の第1の固体電解コンデンサにおいては、上記のカーボン層と混合層との密着性が、また上記の第2の固体電解コンデンサにおいては、上記の電解質層と混合層との密着性がさらに向上して、高周波領域における等価直列抵抗がさらに低下するためである。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施形態に係る固体電解コンデンサを添付図面に基づいて説明する。

【0022】

(実施形態1)

実施形態1の固体電解コンデンサは、図1に示すように、タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からなる陽極1が陽極酸化されて、この陽極1の表面に酸化物からなる誘電体層2が形成され、この誘電体層2の上に、導電性高分子や二酸化マンガン等を用いた電解質層3が形成され、この電解質層3の上に陰極4が形成された構造になっている。

【0023】

そして、この実施形態1の固体電解コンデンサにおいては、上記の陰極4として、上記の電解質層3の上にカーボン層4aを形成すると共に、このカーボン層4aの上に、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層4bとを形成している。

【0024】

(実施形態2)

実施形態2の固体電解コンデンサにおいても、図2に示すように、タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からな

る陽極 1 が陽極酸化されて、この陽極 1 の表面に酸化物からなる誘電体層 2 が形成され、この誘電体層 2 の上に、導電性高分子や二酸化マンガン等を用いた電解質層 3 が形成され、この電解質層 3 の上に陰極 4 が形成された構造になっている。

【0025】

そして、この実施形態 2 の固体電解コンデンサにおいては、上記の陰極 4 として、上記の電解質層 3 の上に、カーボン層 4 a を形成することなく、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料と、結着材とを含む混合層 4 b だけを形成している。

【0026】

【実施例】

以下、この発明の実施例に係る固体電解コンデンサ及びその製造方法について具体的に説明すると共に、この発明の実施例に係る固体電解コンデンサにおいては、高周波領域における等価直列抵抗が大きく低下することを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明に係る固体電解コンデンサ及びその製造方法は、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0027】

(実施例 A 1)

実施例 A 1 の固体電解コンデンサは、上記の実施形態 1 に示す固体電解コンデンサの構成になっている。

【0028】

ここで、この固体電解コンデンサにおいては、陽極 1 にタンタル焼結体を用い、この陽極 1 を陽極酸化させて、その表面に酸化膜からなる誘電体層 2 を形成し、この誘電体層 2 の上に、電解重合等によって得られる導電性高分子のポリピロールからなる電解質層 3 を形成し、この電解質層 3 の上に陰極 4 を形成するようにした。

【0029】

そして、上記のように電解質層 3 の上に陰極 4 を形成するにあたっては、先ず電解質層 3 の上に、黒鉛を 5 w t %、水を 90 w t %、結着材としてのカルボキシメチルセルロースを 5 w t % の割合で混合したカーボンペーストを塗布し、これを 150℃ で 30 分間乾燥させて、電解質層 3 の上にカーボン層 4 a を形成した。

【0030】

一方、平均粒径が 3 μ m の銀粒子と平均粒径が 0.5 μ m の酸化銀 (I) Ag_2O 粒子とを 95 : 5 の重量比で混合させた混合物 88 重量部に対して、結着材としてポリイミド樹脂の一種であるポリアミドイミドを 5 重量部、溶剤の γ -ブチロラクトンを 7 重量部の割合で混合させて混合層用ペーストを作製した。

【0031】

そして、上記の混合層用ペーストを上記のカーボン層 4 a の上に塗布し、これを 160℃ で 30 分間乾燥させると共に上記の酸化銀 (I) Ag_2O 粒子を還元させ、平均粒径が 3 μ m の銀粒子と平均粒径が 0.5 μ m の銀粒子とが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層 4 b を形成した。

【0032】

(実施例 A 2)

実施例 A 2 の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例 A 1 の固体電解コンデンサにおける混合層用ペーストの作製において、上記の平均粒径が 0.5 μ m の酸化銀 (I) Ag_2O 粒子に代えて、平均粒径が 0.5 μ m の酸化銀 (II) Ag_2O 粒子を用い、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、平均粒径が 3 μ m の銀粒子と平均粒径が 0.5 μ m の銀粒子とが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層 4 b を形成した。

【0033】

(実施例 A 3)

実施例 A 3 の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例 A 1 の固体電解コンデンサにおける混合層用ペーストの作製において、上記の平均粒径が 0.5 μ m の Ag_2O 粒子に代えて、カーボンブラックの 1 種である平均粒径が 0.05 μ m のアセチレンブラックを用い、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様

にして、平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子と平均粒径が $0.05\ \mu\text{m}$ のアセチレンブラックとが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層 4b を形成した。

【0034】

(実施例 A4)

実施例 A4 の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例 A1 の固体電解コンデンサにおける混合層用ペーストの作製において、平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子と、平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ の Ag_2O 粒子と、平均粒径が $0.05\ \mu\text{m}$ のアセチレンブラックとを 95 : 2.5 : 2.5 の重量比で混合させた混合物を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例 A1 の場合と同様にして、平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子と平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ の銀粒子と平均粒径が $0.05\ \mu\text{m}$ のアセチレンブラックとが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層 4b を形成した。

【0035】

(実施例 B1)

実施例 B1 の固体電解コンデンサは、上記の実施形態 2 に示す固体電解コンデンサの構成になっている。

【0036】

ここで、この実施例 B1 の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例 A1 の固体電解コンデンサにおいて、上記のポリピロールからなる電解質層 3 の上に陰極 4 を形成するにあたり、カーボン層 4a を設けないようにし、それ以外は、上記の実施例 A1 の場合と同様にして、上記の電解質層 3 の上に、平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子と平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ の銀粒子とが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層 4b からなる陰極 4 を形成した。

【0037】

(比較例 1)

比較例 1 の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例 A1 の固体電解コンデンサにおける混合層用ペーストに代えて、平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子 88 重量部に対して、ポリアミドイミドを 5 重量部、溶剤の γ -ブチロラクトンを 7 重量部の割合で混合させた銀ペーストを使用し、それ以外は、上記の実施例 A1 の場

合と同様にし、図 3 に示すように、平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子がポリアミドイミドによって結着された銀層 4 c を形成した。

【0038】

(比較例 2)

比較例 2 の固体電解コンデンサにおいては、上記の実施例 A 3 の固体電解コンデンサの場合と同様にして、平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子と平均粒径が $0.05\ \mu\text{m}$ のアセチレンブラックとがポリアミドイミドとが含有されてポリアミドイミドにより結着された混合層 4 b を形成した後、図 4 に示すように、この混合層 4 b の上に、平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ の銀粒子 88 重量部に対して、ポリアミドイミドを 5 重量部、溶剤の γ -ブチロラクトンを 7 重量部の割合で混合させた銀ペーストを塗布し、これを 150°C で 30 分間乾燥させて、混合層 4 b の上に銀層 4 c を形成した。

【0039】

次に、上記のように作製した実施例 A 1 ~ A 4, 実施例 B 1 及び比較例 1, 2 の各固体電解コンデンサを用い、それぞれ周波数 $100\ \text{kHz}$ での等価直列抵抗 (ESR) を等価直列抵抗メータにより測定し、各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を、実施例 A 1 の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を 100 とした指数で下記の表 1 に示した。

【0040】

【表 1】

	実施例					比較例	
	A 1	A 2	A 3	A 4	B 1	1	2
ESR	100	100	102	97	102	160	150

【0041】

この結果から明らかなように、陰極 4 として、電解質層 3 の上にカーボン層 4 a と、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料と、導電性炭素粒子や平

均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料とを含む混合層4bを設けた実施例A1～A4の固体電解コンデンサや、電解質層3の上にカーボン層4aを設けずに、直接上記の混合層4bを設けた実施例B1の固体電解コンデンサは、上記の混合層4bに代えて平均粒径が $3\mu\text{m}$ の銀粒子だけが含まれた銀層4cを形成した比較例1の固体電解コンデンサや、上記の混合層4bの上にさらに平均粒径が $3\mu\text{m}$ の銀粒子だけが含まれた銀層4cを形成した比較例2の固体電解コンデンサに比べて、ESRが大きく低減された。特に、第2材料として、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子と導電性炭素粒子であるアセチレンブラックとの両方を含む混合層4bを設けた実施例A4の固体電解コンデンサにおいては、さらにESRが低減された。

【0042】

(実施例A5, A6)

実施例A5, A6においては、上記の実施例A3における固体電解コンデンサにおいて、上記の混合層4bに含有させる導電性炭素粒子の種類を変更し、それ以外は、上記の実施例A3の場合と同様にして、実施例A5, A6の各固体電解コンデンサを作製した。

【0043】

ここで、導電性炭素粒子として、実施例A5においては、平均粒径が $5\mu\text{m}$ の黒鉛を用い、また実施例A6においては、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ のアセチレンブラックと平均粒径が $5\mu\text{m}$ の黒鉛とを1:1の重量比で混合させたものを用いた。

【0044】

そして、このように作製した実施例A5, A6の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にしてそれぞれ周波数 100kHz での等価直列抵抗(ESR)を測定し、実施例A5, A6の各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(ESR)を、上記の実施例A3の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(ESR)を100とした指数で下記の表2に示した。

【0045】

【表 2】

	導電性炭素粒子の種類	E S R
実施例 A 3	アセチレンブラック	100
実施例 A 5	黒鉛	105
実施例 A 6	アセチレンブラック+黒鉛	97

【0046】

この結果、混合層 4 b に含有させる導電性炭素粒子に、黒鉛やアセチレンブラックと黒鉛とを混合させたものを用いた実施例 A 5, A 6 の固体電解コンデンサにおいても、アセチレンブラックを用いた実施例 A 3 の固体電解コンデンサと同様に、比較例 1, 2 の固体電解コンデンサに比べて、E S R が大きく低減されており、特に、アセチレンブラックと黒鉛とを混合させたものを用いた実施例 A 6 の固体電解コンデンサにおいては、さらに E S R が低減された。

【0047】

(実施例 A 7, A 8 及び比較例 3, 4)

実施例 A 7, A 8 及び比較例 3, 4 においては、上記の実施例 A 1 における固体電解コンデンサにおいて、上記の混合層用ペーストに添加させる Ag_2O 粒子の平均粒径を変更させて、上記の混合層 4 b 中において、前記の平均粒径が $3\mu m$ の銀粒子と混合させる小粒径の銀粒子の平均粒径を変更させ、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして、実施例 A 7, A 8 及び比較例 3, 4 の各固体電解コンデンサを作製した。

【0048】

ここで、実施例 A 7 においては平均粒径が $0.1\mu m$ の Ag_2O 粒子を、実施例 A 8 においては平均粒径が $1.0\mu m$ の Ag_2O 粒子を、比較例 3 においては平均粒径が $1.5\mu m$ の Ag_2O 粒子を、比較例 4 においては平均粒径が $2.0\mu m$ の Ag_2O 粒子を用いた。そして、前記のように $160^\circ C$ で 30 分間乾燥させて、これらの Ag_2O 粒子を銀粒子に還元させた場合、それぞれ還元前と同じ

平均粒径になった銀粒子が含有されるようになった。

【0049】

そして、このように作製した実施例 A 7, A 8 及び比較例 3, 4 の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にしてそれぞれ周波数 100 kHz での等価直列抵抗 (ESR) を測定し、これらの各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を、上記の実施例 A 1 の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を 100 とした指数で下記の表 3 に示した。

【0050】

【表 3】

	Ag ₂ O の平均粒径 (μm)	ESR
実施例 A 7	0.1	98
実施例 A 1	0.5	100
実施例 A 8	1	110
比較例 3	1.5	150
比較例 4	2	160

【0051】

この結果、混合層 4 b において、平均粒径が 3 μm の銀粒子と混合させる小粒径の銀粒子の平均粒径を 1 μm 以下にした実施例 A 1, A 7, A 8 の各固体電解コンデンサは、平均粒径が 3 μm の銀粒子と混合させる小粒径の銀粒子の平均粒径が 1 μm を超える比較例 3, 4 の各固体電解コンデンサに比べて、ESR が大きく低減されていた。

【0052】

(実施例 A 9 ~ A 12)

実施例 A 9 ~ A 12 においては、混合層 4 b を設けるにあたり、上記の実施例 A 4 における固体電解コンデンサと同様に、平均粒径が 3 μm の銀粒子と、平均

粒径が $0.5\mu\text{m}$ の Ag_2O 粒子と、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ のアセチレンブラックとを混合させるようにし、これらの重量比を、実施例A9では99.75:0.125:0.125に、実施例A10では99.5:0.25:0.25に、実施例A11では99:0.5:0.5に、実施例A12では90:5:5にし、それ以外は、上記の実施例A4の場合と同様にして、実施例A9～A12の各固体電解コンデンサを作製した。

【0053】

ここで、このように作製した実施例A9～A12の各固体電解コンデンサにおいては、平均粒径が $3\mu\text{m}$ の銀粒子からなる第1材料と、 Ag_2O 粒子が還元された平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ の銀粒子とアセチレンブラックとからなる第2材料との合計量に対する上記の第2材料の重量比率 $W(\text{wt}\%)$ は、上記の混合時の重量比率と殆ど変化せず、実施例A9では $0.25\text{wt}\%$ 、実施例A9では $0.25\text{wt}\%$ 、実施例A10では $0.5\text{wt}\%$ 、実施例A11では $1\text{wt}\%$ 、実施例A12では $10\text{wt}\%$ になっており、また前記の実施例A4では $5\text{wt}\%$ になっていた。

【0054】

そして、このように作製した実施例A9～A12の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にしてそれぞれ周波数 100kHz での等価直列抵抗(ESR)を測定し、これらの各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(ESR)を、上記の実施例A4の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(ESR)を100とした指数で下記の表4に示した。

【0055】

【表 4】

	重量比			W (wt %)	ESR
	3 μ m 銀粒子	0.5 μ m Ag ₂ O	アセチレン ブラック		
実施例 A 9	99.75	0.125	0.125	0.25	145
実施例 A 10	99.5	0.25	0.25	0.5	115
実施例 A 11	99	0.5	0.5	1	105
実施例 A 4	95	2.5	2.5	5	100
実施例 A 12	90	5	5	10	102

【0056】

この結果、平均粒径が3 μ mの銀粒子からなる第1材料と、平均粒径が0.5 μ mの銀粒子とアセチレンブラックとからなる第2材料との合計量に対する上記の第2材料の重量比率Wが0.5 wt %以上になった実施例A 4, A 10～A 12の各固体電解コンデンサは、上記の重量比率Wが0.25 wt %になった実施例A 9の固体電解コンデンサに比べて、ESRが大きく低減されており、特に、上記の重量比率Wが1 wt %以上になった実施例A 4, A 11, A 12の各固体電解コンデンサにおいてはESRがさらに低減されていた。

【0057】

(実施例A 13, A 14及び比較例5)

実施例A 13, A 14及び比較例5においては、上記の実施例A 1における固体電解コンデンサの製造において、前記の混合層用ペーストを乾燥させるにあたり、その乾燥温度だけを変更し、実施例A 13では170℃に、実施例A 14では180℃に、比較例5では150℃にし、それ以外は、上記の実施例A 1の場合と同様にして、実施例A 13, A 14及び比較例5の各固体電解コンデンサを作製した。なお、前記の混合層用ペーストを乾燥させるにあたり、比較例5のよ

うに乾燥温度を150℃にすると、前記の混合層用ペースト中における上記のAg₂O粒子が十分に銀粒子に還元されなかった。

【0058】

そして、このように作製した実施例A13、A14及び比較例5の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にしてそれぞれ周波数100kHzでの等価直列抵抗(ESR)を測定し、これらの各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(ESR)を、上記の実施例A1の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗(ESR)を100とした指数で下記の表5に示した。

【0059】

【表5】

	乾燥温度(℃)	ESR
比較例5	150	150
実施例A1	160	100
実施例A13	170	100
実施例A14	180	100

【0060】

この結果、上記のようにAg₂O粒子を含む混合層用ペーストを乾燥させるにあたり、乾燥温度を160℃以上にして、混合層用ペースト中におけるAg₂O粒子を十分に銀粒子に還元させた実施例A1、A13、A14の各固体電解コンデンサは、乾燥温度が150℃で混合層用ペースト中におけるAg₂O粒子が十分に銀粒子に還元されなかった比較例5の固体電解コンデンサに比べて、ESRが大きく低減していた。

【0061】

(実施例A1a、A1b、A1c及び比較例1a、1b、1c)

実施例A1a、A1b、A1cにおいては、上記の実施例A1における固体電

解コンデンサの製造において、前記の混合層用ペーストの作製に用いる結着材の種類を変更させるようにした。

【0062】

そして、実施例 A1a においては、結着材としてエポキシ樹脂を用いると共に溶剤にジエチレングリコールモノブチルエーテルを用いるようにし、実施例 A1b においては、結着材としてポリエステル樹脂を用いると共に溶剤にシクロヘキサノンを用いるようにし、実施例 A1c においては、結着材としてフェノール樹脂を用いると共に溶剤にプロピレングリコールを用いるようにし、それ以外は、上記の実施例 A1 の場合と同様にして、実施例 A1a, A1b, A1c の各固体電解コンデンサを作製した。

【0063】

また、比較例 1a, 1b, 1c においては、上記の比較例 1 における固体電解コンデンサの製造において、前記の混合層用ペーストに用いる結着材の種類を変更させるようにした。

【0064】

そして、比較例 1a においては、結着材としてエポキシ樹脂を用いると共に溶剤にジエチレングリコールモノブチルエーテルを用いるようにし、比較例 1b においては、結着材としてポリエステル樹脂を用いると共に溶剤にシクロヘキサノンを用いるようにし、比較例 1c においては、結着材としてフェノール樹脂を用いると共に溶剤にプロピレングリコールを用いるようにし、それ以外は、上記の比較例 1 の場合と同様にして、比較例 1a, 1b, 1c の各固体電解コンデンサを作製した。

【0065】

そして、このように作製した実施例 A1a, A1b, A1c 及び比較例 1a, 1b, 1c の各固体電解コンデンサについても、上記の場合と同様にしてそれぞれ周波数 100 kHz での等価直列抵抗 (ESR) を測定し、これらの各固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を、上記の実施例 A1 の固体電解コンデンサにおける等価直列抵抗 (ESR) を 100 とした指数で下記の表 6 に示した。

【0066】

【表6】

	結着材の種類	ESR
実施例 A 1	ポリアミドイミド	1 0 0
実施例 A 1 a	エポキシ樹脂	1 0 5
実施例 A 1 b	ポリエステル樹脂	1 0 5
実施例 A 1 c	フェノール樹脂	1 6 0
比較例 1	ポリアミドイミド	1 6 0
比較例 1 a	エポキシ樹脂	1 6 5
比較例 1 b	ポリエステル樹脂	1 6 5
比較例 1 c	フェノール樹脂	2 0 0

【0067】

この結果、混合層用ペーストに用いる結着材の種類を変更させた場合においても、実施例 A 1 a, A 1 b, A 1 c の固体電解コンデンサは、同じ結着材を用いた比較例 1 a, 1 b, 1 c の固体電解コンデンサに比べて、ESR が大きく低減していた。

【0068】

また、結着材の種類による ESR の値を比較すると、結着材にポリアミドイミド（ポリイミド樹脂）やエポキシ樹脂やポリエステル樹脂を用いた場合には、フェノール樹脂を用いた場合に比べて、ESR が大きく低減していた。

【0069】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明における第 1 の固体電解コンデンサにおいては、電解質層の上に陰極を設けるにあたり、電解質層の上にカーボン層を形成し、このカーボン層の上に、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料と、結

着材とを含む混合層とを設けるようにしたため、この混合層において、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料の間に、導電性炭素粒子や平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料が入り込み、この混合層内における導電性が向上すると共に、この混合層と上記のカーボン層との密着性が向上して接触抵抗も低減され、高周波領域における等価直列抵抗が大きく減少した。

【0070】

また、上記の第 2 の固体電解コンデンサにおいては、電解質層の上に、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料と、結着材とを含む混合層からなる陰極を設けるようにしたため、上記の第 1 の固体電解コンデンサと同様に、この混合層において、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第 1 材料の間に、導電性炭素粒子や平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第 2 材料が入り込み、この混合層内における導電性が向上すると共に、この混合層と上記の電解質との密着性が向上して接触抵抗も低減され、高周波領域における等価直列抵抗が大きく減少した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の実施形態 1 に係る固体電解コンデンサの断面説明図である。

【図 2】

この発明の実施形態 2 に係る固体電解コンデンサの断面説明図である。

【図 3】

比較例 1 において作製した固体電解コンデンサの断面説明図である。

【図 4】

比較例 2 において作製した固体電解コンデンサの断面説明図である。

【符号の説明】

- 1 陽極
- 2 誘電体層
- 3 電解質層
- 4 陰極

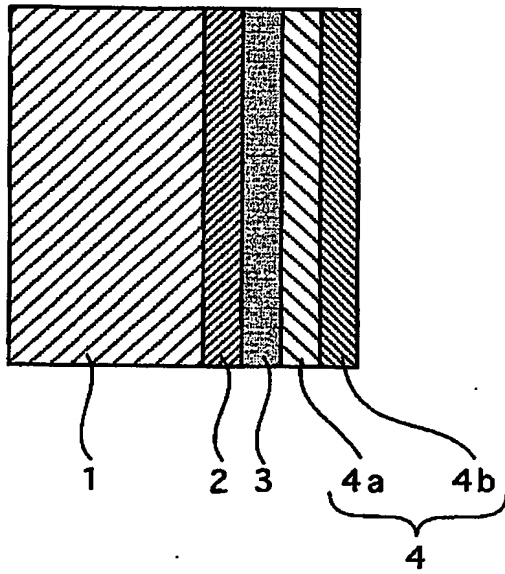
4 a カarbon層

4 b 混合層

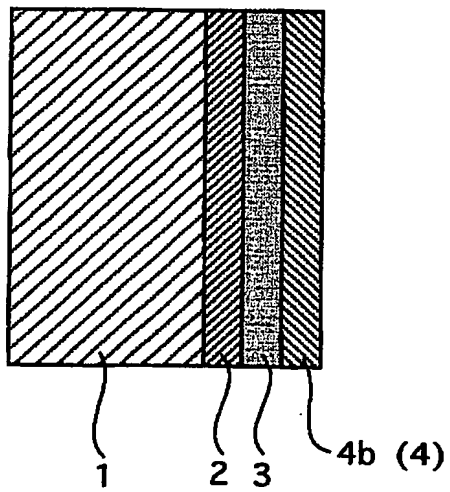
4 c 銀層

【書類名】 図面

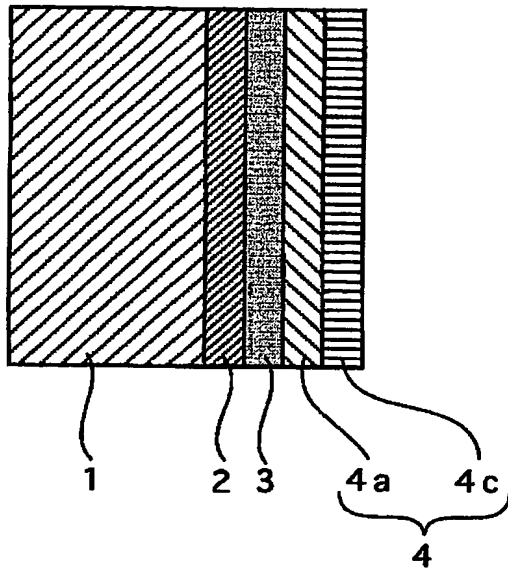
【図 1】



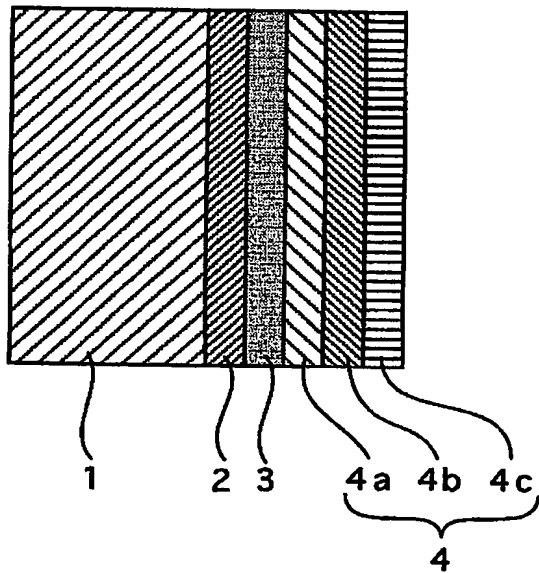
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体電解コンデンサ内における接触抵抗等を低減させ、高周波領域における等価直列抵抗の小さい固体電解コンデンサが得られるようにする。

【解決手段】 タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される少なくとも1種以上の金属からなる陽極1に誘電体層2が形成され、この誘電体層2の上に電解質層3と陰極4とが積層された固体電解コンデンサにおいて、陰極として、電解質層の上に直接又はカーボン層4aを介して、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の銀粒子からなる第1材料と、導電性炭素粒子及び／又は平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の銀粒子からなる第2材料と、結着材とを含む混合層4bを形成した。

【選択図】 図1

特願 2003-062000

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.